SELF-CONSISTENT-FIELD-RECHNUNGEN NACH EINEM NUMERISCH-ANALYTISCHEN VERFAHREN FÜR DEN GRUNDZUSTAND VON BH_3

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Horst Frühbeis

aus Eschwege

Marburg 1969

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

SELF-CONSISTENT-FIELD-RECHNUNGEN NACH EINEM NUMERISCH-ANALYTISCHEN VERFAHREN FÜR DEN GRUNDZUSTAND VON BH_3

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Horst Frühbeis

aus Eschwege

Marburg 1969

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 1.12.1969

Tag der mündlichen Prüfung am 17.12.1969

Berichterstatter: Prof. Dr. F.F. Seelig

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Kuhn

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Beschreibung des numerisch-analytischen Verfahrens	2
2.1	Uebersicht	2
2.2	Numerische Lösung der Einelektron-Schrödingergleichung	3
2.3	Berechnung der Elektronen-Wechselwirkungspotentiale	5
2.4	Berechnung der Gesamtenergie	6
3.	Approximationen	7
3.1	Allgemeines	7
3.2	Gradienten-Methode	8
3.3	Statistische Methode	9
3.4	Approximation mehrerer Funktionen durch einen Basissatz	10
3.5	Vergleich beider Methoden	10
3.6	Berechnung der auftretenden Integrale	11
3.7	Vereinfachungen	12
4.	Programme	13
4.1	SCF-Programm	13
4.2	Approximationsprogramme	13
5.	Berechnung des Grundzustandes von BH_3	18
5.1	Geometrie des Moleküls und Symmetrie der Molekülorbitale	18
5.2	Ergebnisse der SCF-Rechnungen	19

Seite

5.3 Ergebnisse der Approximationen 21

5.31 Approximation von M^2 21

5.32 Approximation der F_i 22

6. Diskussion der SCF-Ergebnisse 24

6.1 Ergebnisse anderer Autoren 24

6.2 Vergleich der Ergebnisse 25

7. Zusammenfassung 27

8. Anhang 28

9. Literaturverzeichnis 30

1. EINLEITUNG

Der Ausgangspunkt der Berechnung von Atom- und Molekül-eigenschaften ab initio ist heute in der Regel die dem Problem zugeordnete Hartree-Fock-Gleichung[1]. Für den Fall von closed-shell-Atomen kann diese Gleichung numerisch gelöst werden [1]. Bei der Lösung der Hartree-Fock-Gleichung für Moleküle stößt man jedoch auf große Schwierigkeiten. Deshalb begnügt man sich bei Molekülen im allgemeinen mit einem analytischen Näherungsverfahren zur Lösung der Hartree-Fock-Gleichung.

Die zur Zeit wohl am häufigsten verwendete Näherung stammt von ROOTHAAN [2]. ROOTHAAN entwickelt die Molekülorbitale nach einem Satz von Atomfunktionen (Basisfunktionen) und erhält so eine Matrizengleichung, deren Lösungen Näherungen der Hartree-Fock-Molekülorbitale darstellen. Die Genauigkeit dieses Verfahrens hängt weitgehend von der Anzahl und dem Typ der vorgegebenen Basisfunktionen ab.

In dieser Arbeit soll ein kombiniertes numerisch-analytisches Verfahren zur approximativen Lösung der Hartree-Fock-Gleichung für Moleküle am Beispiel des Grundzustandes von BH_3 getestet werden[2]. Dieses Verfahren benötigt keine vorgegebene Basis. Die Basis wird vielmehr während der Rechnung aufgesucht.

---

[1] Man spricht von der Hartree-Fock-Gleichung, wenn man an die Operatorschreibweise, und von den Hartree-Fock-Gleichungen, wenn man an das System von gekoppelten Integro-Differentialgleichungen denkt.

[2] Nach dem gleichen Verfahren werden zur Zeit H_2 und N_2 von HINSCH [3] berechnet (Test des Verfahrens für Zylindersymmetrie).

2. BESCHREIBUNG DES NUMERISCH-ANALYTISCHEN VERFAHRENS

2.1 Uebersicht

Die Hartree-Fock-Gleichungen für einen closed-shell-Grundzustand mit 2n Elektronen haben bekanntlich folgende Form[1] (die Eigenwertmatrix ε sei bereits diagonal):

$$-\tfrac{1}{2}\Delta_1\phi_i(\vec{x}_1) - \sum_{k=1}^{m}\frac{Z_k}{r_{1k}} + \left[2\sum_{j=1}^{n}\int\frac{\phi_j^2(\vec{x}_2)\,d\tau(2)}{r_{12}}\right]\phi_i(\vec{x}_1)$$
$$-\sum_{j=1}^{n}\int\frac{\phi_j(\vec{x}_2)\,\phi_i(\vec{x}_2)\,d\tau(2)}{r_{12}}\,\phi_j(\vec{x}_1) = \varepsilon_i\,\phi_i(\vec{x}_1) \qquad (1)$$

Die Lösungen sind die Hartree-Fock-Molekülorbitale. Macht man folgende Zusammenfassungen und Umformungen (Multiplikation des Zählers und des Nenners des Austausch-Termes mit $\phi_i(\vec{x}_1)$)

$$h_1 = -\tfrac{1}{2}\Delta_1 - \sum_{k=1}^{m}\frac{Z_k}{r_{1k}} \qquad (2)$$

$$W_i(\vec{x}_1) = 2\sum_{j=1}^{n}\int\frac{\phi_j(\vec{x}_2)\,d\tau(2)}{r_{12}} - \frac{1}{\phi_i(\vec{x}_1)}\sum_{j=1}^{n}\phi_j(\vec{x}_1)\int\frac{\phi_j(\vec{x}_2)\phi_i(\vec{x}_2)\,d\tau(2)}{r_{12}}, \qquad (3)$$

so kann man Gleichung (1) folgendermaßen schreiben:

$$\left(h_1 + W_i(\vec{x}_1)\right)\phi_i(\vec{x}_1) = \varepsilon_i\,\phi_i(\vec{x}_1) \qquad (4)$$

h ist der Hamilton-Operator eines Elektrons im Feld der Kerne. $W_1(\vec{x})$ stellt das Elektronen-Wechselwirkungspotential des i-ten Orbitals dar. Der Erwartungswert $\tilde{\varepsilon}_i$ für eine Testfunktion lautet also:

$$\tilde{\varepsilon}_i = \frac{\int\tilde{\phi}_i(\vec{x})\left(h + W_i(\vec{x})\right)\tilde{\phi}_i(\vec{x})\,d\tau}{\int\tilde{\phi}_i^2(\vec{x})\,d\tau} \qquad (5)$$

---

[1] Alle Größen werden in atomaren Einheiten (at.E.) angegeben. $\vec{x}$ ist der Ortsvektor eines Elektrons. $\vec{x}_k$ ist der Ort und Z_k ist die Ladung des k-ten Kerns. m ist die Anzahl der Kerne.

$r_{1k} = |\vec{x}_1 - \vec{x}_k|$, $r_{12} = |\vec{x}_1 - \vec{x}_2|$

Man versucht, die Gleichungen (1) durch SCF-Rechnung approximativ zu lösen. Mit den Funktionen $\phi_i(\vec{x})$ von Zyklus k werden die $W_i(\vec{x})$ für den Zyklus k+1 berechnet. Die Rechnung wird so lange fortgeführt, bis sie selbstkonsistent geworden ist.

In der vorliegenden Arbeit wird die SCF-Rechnung nach folgendem Schema durchgeführt: Im ersten Zyklus wird für die $W_i(\vec{x})$ ein Modellpotential eingesetzt. Dann werden die n Gleichungen (1) nach einem numerischen Verfahren gelöst. Die Lösungen werden durch Gaußfunktionen angenähert. Mit diesen Annäherungen werden die $W_i(\vec{x})$ analytisch berechnet. Mit den so erhaltenen $W_i(\vec{x})$ werden die Gleichungen (1) erneut numerisch gelöst usw. Dieses Verfahren wird so lange wiederholt, bis die Selbstkonsistenz erreicht ist.

Das Modellpotential wurde durch Superposition von Atompotentialen erhalten. Für die Atompotentiale wurden Approximationen nach STRAND und BONHAM [4] benutzt (siehe Anhang).

Ein numerisches Verfahren zur Lösung der Einelektron-Schrödingergleichung und das entsprechende Rechenprogramm waren vor Beginn der Arbeit bereits vorhanden [5]. Das Verfahren wird daher in Abschnitt 2.2 nur soweit geschildert, wie es zum unmittelbaren Verständnis dieser Arbeit notwendig ist.

Für die Approximationen der Molekülorbitale durch Gaußfunktionen mußte ein passendes Verfahren gefunden werden. Da dieses Problem einen wesentlichen Teil der Arbeit darstellte, wird es in Abschnitt 3. ausführlich behandelt.

Außerdem waren Rechenprogramme zu schreiben für die SCF-Rechnung und die Approximationen.

2.2 Numerische Lösung der Einelektron-Schrödingergleichung

SEELIG macht für ein Molekülorbital ϕ_i folgenden Produktansatz:

$$\phi_i(\vec{x}) = M(\vec{x})\, F_i(\vec{x}) \quad , \qquad (6)$$

wobei $M(\vec{x})$ vorgegeben wird als[1]

$$M(\vec{x}) = e^{-\varrho(\vec{x})} \tag{7}$$

$$\varrho(\vec{x}) = \left\{ A + \sum_{k=1}^{m} \left(\frac{1}{Z_k r_k} \right)^n \right\}^{-\frac{1}{n}} \tag{8}$$

$$n = 1, 2, 3 \quad A \geq 0$$

Setzt man den Produktansatz in die Gleichung (5) ein und macht noch einige Umformungen, so erhält man

$$\varepsilon_i = \frac{\int M^2(\vec{x}) \left\{ \frac{1}{2} (\nabla F_i(\vec{x}))^2 + \tilde{V}(\vec{x}) F_i^2(\vec{x}) \right\} d\tau + \int W_i(\vec{x}) F_i^2(\vec{x}) M^2(\vec{x})\, d\tau}{\int M^2(\vec{x}) F_i^2(\vec{x})\, d\tau} \tag{9}$$

mit dem Pseudopotential $\tilde{V}(\vec{x})$

$$\tilde{V}(\vec{x}) = \frac{1}{2} \Delta\varrho(\vec{x}) - \frac{1}{2} (\nabla\varrho(\vec{x}))^2 - \sum_{k=1}^{m} \frac{Z_k}{r_k} \tag{10}$$

Die Funktionen $F_i(\vec{x})$ werden nach dem Variationsprinzip als numerische Funktionen in einem vorgegebenen Punktraster bestimmt. Näheres über das Verfahren und die Eigenschaften der Funktion $M(\vec{x})$ entnehme man den Veröffentlichungen [5-9].

Der Produktansatz wurde aus folgenden Gründen eingeführt: Bei der numerischen Rechnung bereiteten die Singularitäten des Kernpotentials erhebliche Schwierigkeiten. Bei Verwendung des Pseudopotentials, das überall endlich und stetig ist, treten diese Schwierigkeiten nicht auf. Die Austauschpotentiale enthalten allerdings Singularitäten an den Knotenflächen der Molekülorbitale. An diesen Stellen wurden die Austauschpotentiale gleich Null gesetzt. Der daraus resultierende Fehler dürfte sehr klein sein, da die neue Funktion in der Nähe dieser Stellen ebenfalls eine Nullstelle hat.

Eine weitere Folge des Produktansatzes ist, daß die Funktion $M(\vec{x})$ die Spitzen des Molekülorbitals an den Kernorten übernimmt und daß die Funktionen $F_i(\vec{x})$ relativ glatt sind [9]. Das erleichtert

---

[1] $r_k = |\vec{x} - \vec{x}_k|$; $\vec{x}$, $\vec{x}_k$, Z_k und m wie auf Seite 2

die Approximation der Funktionen $F_i(\vec{x})$.

2.3 Berechnung der Elektronen-Wechselwirkungspotentiale

Integrale vom Typ

$$P(\vec{x}_1) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_1(\vec{x}_2) f_2(\vec{x}_2)\, d\tau(2)}{r_{12}} \qquad (11)$$

lassen sich analytisch lösen, wenn f_1 und f_2 Gaußfunktionen sind [10]. Approximiert man also die Funktionen ϕ_i durch Gaußfunktionen, so kann man die Potentiale $W_i(\vec{x})$ näherungsweise analytisch berechnen.

Einsetzen des Produktansatzes (6) in die Gleichung (3) ergibt[1]:

$$W_i(\vec{x}_1) = 2\sum_{j=1}^{n} \int \frac{M^2(\vec{x}_2) F_j^2(\vec{x}_2)\, d\tau(2)}{r_{12}} - \frac{1}{F_i(\vec{x}_1)} \sum_{j=1}^{n} F_j(\vec{x}_1) \int \frac{M^2(\vec{x}_2) F_j(\vec{x}_2) F_i(\vec{x}_2)\, d\tau(2)}{r_{12}} \qquad (12)$$

$$W_i(\vec{x}_1) = C(\vec{x}_1) + A_i(\vec{x}_1) \qquad (13)$$

mit dem Coulombpotential $C(\vec{x})$ und dem Austauschpotential $A_i(\vec{x})$.

Es wurden die Funktionen $M^2(\vec{x})$ und $F_i(\vec{x})$ durch Gaußfunktionen approximiert:

$$M^2(\vec{x}) \approx \sum_{j=1}^{b} \bar{c}_j \bar{G}_j(\vec{x}) \qquad F_i(\vec{x}) \approx \sum_{k=1}^{a} c_{ik} G_k(\vec{x})$$

mit den $G_i(\vec{x})$ als Basis für die Funktionen $F_i(\vec{x})$

Für das Coulombpotential und das Austauschpotential lassen sich folgende Zusammenfassungen machen:

$$C(\vec{x}_1) \approx 2 \sum_{i=1}^{n} \sum_{k,e=1}^{a} c_{ik} c_{ie} \sum_{j=1}^{b} \bar{c}_j \int \frac{\bar{G}_j(\vec{x}_2) G_k(\vec{x}_2) G_e(\vec{x}_2)\, d\tau(2)}{r_{12}} \qquad (14)$$

Es sei

$$I_{ke}(\vec{x}_1) = \sum_{j=1}^{b} \bar{c}_j \int \frac{\bar{G}_j(\vec{x}_2) G_k(\vec{x}_2) G_e(\vec{x}_2)\, d\tau(2)}{r_{12}} \qquad (15)$$

Dann ist

$$C(\vec{x}_1) \approx 2 \sum_{i=1}^{n} \sum_{k,e=1}^{a} c_{ik} c_{ie} I_{ke}(\vec{x}_1) \qquad (16)$$

---

[1] n ist die Anzahl der besetzten Orbitale.

Analog dazu läßt sich das Austauschpotential für das Orbital i schreiben:

$$A_i(\vec{x}_1) \approx \frac{1}{F_i(\vec{x}_1)} \sum_{j=1}^{n} F_j(\vec{x}_1) \sum_{K,L=1}^{d} C_{iK} C_{iL} I_{KL}(\vec{x}_1) \qquad (17)$$

Die Ausdrücke $I_{KL}(\vec{x})$ werden im weiteren Verlaufe der Arbeit als Basisintegrale bezeichnet.

Der Grund für die Aufspaltung – es hätte ja auch das Produkt $M(\vec{x})F_i(\vec{x})$ angenähert werden können – ist folgender: Zur Annäherung der $F_i(\vec{x})$ benötigt man weniger Gaußfunktionen als zur Annäherung des Molekülorbitals $M(\vec{x})F_i(\vec{x})$, da die zur Annäherung der Spitzen des Molekülorbitals notwendigen Gaußfunktionen entfallen, und die Annäherung von $M^2(\vec{x})$ erfordert keinen nennenswerten Aufwand (siehe Abschnitt 3.7 und 5.31).

Die Approximation des Molekülorbitals wird also durch die Aufspaltung erleichtert. Die Berechnung der Basisintegrale dauert zwar bei Annäherung der Faktoren länger als bei Annäherung des Molekülorbitals (Dreifachsummen gegenüber Doppelsummen), die Anzahl der Basisintegrale ist aber kleiner, so daß der anfängliche höhere Aufwand bei der Berechnung der Basisintegrale eine Zeitersparnis in der SCF-Rechnung ermöglicht.

2.4 Berechnung der Gesamtenergie

Für den closed-shell-Grundzustand ist die gesamte Elektronenenergie gegeben durch die Gleichung [11]:

$$E = \sum_{i=1}^{n} (H_i + \varepsilon_i) \qquad (18)$$

mit $H_i = \int \psi_i h \psi_i \, d\tau$, h wie in (2)

3. APPROXIMATIONEN

3.1 Allgemeines

Wird die Annäherung einer vorgegebenen Funktion $f(\vec{r})$ durch eine Linearkombination von Gaußfunktionen[1] G_i

$$G_i(\vec{r}) = c_i \, e^{-\alpha_i \left|\vec{r}-\vec{r}_i\right|^2} \tag{19}$$

nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrates durchgeführt, wird also gefordert

$$Q = \int \left[f(\vec{r}) - \sum_{i=1}^{n} c_i \, e^{-\alpha_i \left|\vec{r}-\vec{r}_i\right|^2} \right]^2 d\tau = \text{Min} \, , \tag{20}$$

so erhält man leicht eine Bestimmungsgleichung für die linearen Parameter c_i. Differenzieren von Q nach den c_i führt zu dem inhomogenen linearen Gleichungssystem

$$\mathbf{A}\,\vec{c} = \vec{b} \tag{21}$$

mit dem Lösungsvektor $\vec{c} = (c_1, c_2, \ldots\ldots c_n)$

den Matrixelementen $A_{ij} = \int G_i(\vec{r})\, G_j(\vec{r})\, d\tau$

und dem inhomogenen Teil mit den Komponenten $b_i = \int f(\vec{r}) G_i(\vec{r})\, d\tau$.

Das Minimum des Fehlerquadrates[2] Q bezüglich der c_i ist dann

$$Q_{min} = \int f^2(\vec{r})\, d\tau - \vec{c}\,\vec{b} \, . \tag{22}$$

Q_{min} läßt sich als Funktion der Parameter α_i, x_i, y_i und z_i auffassen:

$$Q_{min} = Q_{min}(\alpha_1 \ldots \alpha_n, x_1 \ldots x_n, y_1 \ldots y_n, z_1 \ldots z_n)$$

Das Minimum von Q_{min} bezüglich dieser Parameter muß näherungsweise ermittelt werden. Dazu wurden zwei Verfahren getestet.

---

[1] $\vec{r} = (x,y,z)$, Ortsvektor in kartesischen Koordinaten
$\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$, Aufpunkt der Gaußfunktionen

[2] Später wird die Wurzel aus dem Fehlerquadrat in Prozent der Wurzel aus der Norm der zu approximierenden Funktion also folgender Wert q

$$q = \sqrt{\frac{Q_{min}}{\int f^2(\vec{r}) d\tau}}\, 100$$ angegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es nicht notwendig, das absolute Minimum von Q_{min} aufzusuchen. Allein wichtig ist, daß Q_{min} einen relativ kleinen Wert annimmt.

3.2 Gradienten-Methode

Nach der Gradienten-Methode sucht man das Minimum einer Funktion auf, indem man von einem Startpunkt aus stets in Richtung des negativen Gradienten der Funktion fortschreitet, bis man zu einem Punkt gelangt, an dem der Gradient gleich Null ist.

Die Ableitungen von Q_{min} nach den Parametern α_i, x_i, y_i und z_i lassen sich analytisch berechnen[1]. Gleichung (20) ausmultipliziert ergibt:

$$Q = \left[f,f\right] - 2\sum_{i=1}^{n} c_i \left[G_i f\right] + \sum_{i,j=1}^{n} c_i c_j \left[G_i G_j\right] \qquad (23)$$

$$\text{mit } \left[a,b\right] = \begin{cases} \int a\, b\, d\tau & (24a) \\ \text{oder } \sum_{i,j,k} a(x_i,y_j,z_k)\; b(x_i,y_j,z_k)\; \Delta x \Delta y \Delta z & (24b) \end{cases}$$

Durch Differenzieren von Q nach den Parametern α_i, x_i, y_i und z_i und Berücksichtigen der Bedingung $\frac{\partial Q}{\partial c_i} = 0$ (Bedingung für Q_{min}) erhält man die Ableitungen von Q_{min} nach den obigen Parametern.

$$\frac{\partial Q_{min}}{\partial \alpha_j} = 2c_j\left[\left|\vec{r}-\vec{r}_j\right|^2 G_j, f\right] - 2c_j \sum_{i=1}^{n} c_i \left[G_i, G_j \left|\vec{r}-\vec{r}_j\right|^2\right] \qquad (25)$$

$$\frac{\partial \varphi_{min}}{\partial x_j} = -4\alpha_j c_j\left[(x-x_j) G_j, f\right] + 4\alpha_j c_j \sum_{i=1}^{n} c_i \left[G_i G_j (x-x_j)\right] \qquad (26)$$

Die Ableitungen kann man als die Komponenten des Gradienten von Q_{min} in einem 4n-dimensionalen Vektorraum betrachten und zum Aufsuchen des Minimums von Q_{min} im Sinne der Gradienten-Strategie benutzen. Es sei $\vec{r}$

$$\vec{r} = (\alpha_1, \ldots \alpha_n, x_1, \ldots x_n, y_1, \ldots y_n, z_1, \ldots z_n)$$

der Ortsvektor, und es sei $\nabla Q_{min}(\vec{r})$

$$\nabla Q_{min}(\vec{r}) = \left(\frac{\partial Q_{min}}{\partial \alpha_1}, \ldots \frac{\partial \varphi_{min}}{\partial \alpha_n}, \frac{\partial \varphi_{min}}{\partial x_1}, \ldots \frac{\partial \varphi_{min}}{\partial x_n}, \ldots \frac{\partial \varphi_{min}}{\partial z_n}\right)$$

der Gradient von Q_{min}.

---

[1] Die Ableitungen von Q_{min} nach den Parametern α_i sind schon von BOYS [12] verwendet worden, um die Approximation durch Gauß-funktionen zu steuern.

Das Hauptproblem der numerischen Behandlung des Gradientenverfahrens liegt in der Steuerung der Schrittweite. Für die in dieser Arbeit behandelten Fälle erwies sich das unten beschriebene Vorgehen als recht brauchbar.

Für den Startpunkt P_0 mit dem Ortsvektor $\vec{r}_{P_0}$ wurden $Q_{min}(\vec{r}_{P_0})$ und $\nabla Q_{min}(\vec{r}_{P_0})$ berechnet. Der Punkt P_1 mit dem Ortsvektor $\vec{r}_{P_1}$ wurde dann nach der Gleichung

$$\vec{r}_{P_1} = \vec{r}_{P_0} - \frac{\nabla Q_{min}(\vec{r}_{P_0})\,\Delta_c}{\left|\nabla Q_{min}(\vec{r}_{P_0})\right|} \quad , \tag{27}$$

worin Δ_c die Startschrittweite bedeutet, erhalten. Am Punkte P_1 wurden $Q_{min}(\vec{r}_{P_1})$ und $\nabla Q_{min}(\vec{r}_{P_1})$ berechnet. War $Q_{min}(\vec{r}_{P_1})$ kleiner als $Q_{min}(\vec{r}_{P_0})$, so wurde P_2 analog zu P_1 berechnet. War $Q_{min}(\vec{r}_{P_1})$ größer als $Q_{min}(\vec{r}_{P_0})$, so wurde erneut von P_0 mit kleinerer Schrittweite Δ gestartet. Die Schrittweite wurde dann so lange verkleinert, bis $Q_{min}(\vec{r}_{P_1})$ kleiner war als $Q_{min}(\vec{r}_{P_0})$. Von dem so gefundenen Punkt P_1 wurde erneut mit der Schrittweite Δ_c gestartet.

3.3 Statistische Methode

Die von I. RECHENBERG [13] beschriebene Methode zum Aufsuchen der Extremwerte von Funktionen[1], Mutationsverfahren genannt, arbeitet folgendermaßen: S sei eine Funktion von $\vec{r}$

$$S = S(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad \vec{r} = (r_1, r_2, \ldots\ldots r_n) \quad ,$$

und P_0 sei irgendein Startpunkt mit dem Ortsvektor $\vec{r}_{P_0}$

$$\vec{r}_{P_0} = (r_{10}, r_{20}, \ldots\ldots r_{n0}) \quad .$$

---

[1] Bei RECHENBERG waren die r_i irgendwelche variierbaren Parameter einer Versuchsanordnung und S eine Meßgröße, die von diesen Parametern abhing.

Der Funktionswert $S(\vec{r}_{P_0})$ wird berechnet. Dann werden binomisch verteilte Zufallszahlen $\vec{z} = (z_1, z_2, \ldots\ldots z_n)$ erzeugt. Der Funktionswert $S(\vec{r}_{P_0} + \vec{z})$ wird berechnet und mit $S(\vec{r}_{P_0})$ verglichen. Dann wird von dem Punkt P aus weiteriteriert, zu dem der kleinere Funktionswert gehört. Das Aufsuchen des neuen Punktes heißt Mutation. Ist der Funktionswert am neuen Punkt kleiner als am alten, so liegt eine erfolgreiche Mutation vor. Die Varianz der Zufallszahlen wird so gewählt, daß V

$$V = \frac{\text{Zahl der erfolgreichen Mutationen}}{\text{Gesamtzahl der Mutationen}}$$

im Mittel $1/(2\,e)$ beträgt[1]. Die Varianz wird vergrößert, wenn V größer als $1/(2\,e)$ ist, und sie wird verkleinert, wenn V kleiner als $1/(2\,e)$ ist.

Vernünftigerweise macht man noch folgenden Zusatz: Bringt die Verkleinerung der Varianz über eine größere Zahl von Iterationen keine wesentliche Verbesserung, so erhöht man sie drastisch, um aus diesem eventuellen Nebenminimum herauszukommen.

Bei dem in dieser Arbeit auftretendem Approximationsproblem ist die Funktion $S(\vec{r})$ durch $Q_{min}(\vec{r})$ zu ersetzen.

3.4 Approximation mehrerer Funktionen durch einen Basissatz

Bei der Approximation mehrerer Funktionen durch einen Basissatz wurde versucht, das Minimum der Summe der Q_{min} der einzelnen Funktionen zu bestimmen. Im Gradienten-Verfahren tritt dann an die Stelle von $\nabla Q_{min}(\vec{r})$ die Summe der Gradienten der Q_{min} aller anzunähernden Funktionen.

3.5 Vergleich beider Methoden

Allgemein läßt sich zu den beiden Verfahren Folgendes sagen:

---

[1] $e = 2{,}71828\ldots\ldots$

Das Gradientenverfahren sucht in Richtung des negativen Gradienten fortschreitend das nächste Minimum auf. Hat die betrachtete Funktion viele lokale Minima, so wird das Verfahren im Mittel zu einem solchen Nebenminimum und nicht zum absoluten Minimum führen. Das Verfahren muß in einem solchen Falle, soll das absolute Minimum erreicht werden, von mehreren Ausgangspunkten gestartet werden. Das Mutationsverfahren kann aus einem lokalen Minimum herausspringen. Es ist deshalb bei Funktionen mit vielen Nebenminima vorzuziehen.

Dementsprechend bewährte sich die Gradienten-Strategie bei der Approximation einer Funktion durch wenige Gaußfunktionen (etwa zwei bis drei). Das Fehlerquadrat nahm nach wenigen Schritten (etwa 15 bis 20) einen relativ kleinen Wert an. Bei der Approximation einer Funktion mit relativ vielen Gaußfunktionen oder bei der Approximation von mehreren Funktionen durch einen Satz von Gaußfunktionen führte die Rechnung fast immer zu einem lokalen Minimum. Das Verhalten des Gradientenverfahrens in diesen Fällen ist leicht verständlich. Wie die Rechnungen zeigten, ist das Fehlerquadrat, wenn relativ viele Gaußfunktionen verwendet werden, eine sehr wellige Funktion. Verschiedene Basissätze ergaben fast den gleichen Funktionswert. Noch ausgeprägter ist diese Eigenschaft bei der Summe von mehreren Fehlerquadraten. In diesen Fällen bewährte sich das Mutationsverfahren. Allerdings erforderte es eine größere Zahl von Schritten (etwa 200 bis 600 Mutationen in den gerechneten Beispielen). Sätze von Funktionen wurden deshalb stets nach dem Mutationsverfahren angenähert.

3.6 Berechnung der auftretenden Integrale

Für die bei der Approximation der Funktionen $F_i(\vec{x})$ auftretenden Ausdrücke $\left[G_i, G_j\right]$, $\left[G_i, f\right]$ und $\left[f, f\right]$ wurden die Summen (24b) eingesetzt. (Von den Funktionen $F_i(\vec{x})$ sind ja nur die Funktions-

werte an den Rasterpunkten gegeben.) Bei der Approximation der analytischen Funktion $M^2(\vec{x})$ wurden dagegen die entsprechenden Integrale (24b) berechnet. Die $[G_i,G_j]$ wurden analytisch und die $[M^2,G_i]$ und $[M^2,M^2]$ wurden numerisch nach Gauß-Laguerre und nach Gauß-Legendre berechnet.

3.7 Vereinfachungen

Um die Rechenzeit für die Approximation von $M^2(\vec{x})$ innerhalb vernünftiger Grenzen zu halten, wurde folgende Vereinfachung gemacht: $M^2(\vec{x})$ wurde für ein Atom[1] der Kernladungszahl $Z_k=1$ optimal angenähert. Die Approximation kann dann, wie man zeigen kann (siehe Anhang), für Atome beliebiger Kernladung angegeben werden. Die Annäherung von $M^2(\vec{x})$ für ein Molekül wird durch Addition der $M^2(\vec{x})$ der einzelnen Atome erhalten. Das Fehlerquadrat der so erhaltenen Approximation wurde für das Testbeispiel BH_3 zusätzlich in dem in der SCF-Rechnung verwendeten Punktraster bestimmt. Für die $[M^2,G_i]$, $[G_i,G_j]$ und $[M^2,M^2]$ wurden die Summen (24b) eingesetzt.

---

[1] Das Problem wird dadurch eindimensional und gestattet es, bei mäßigem Aufwand die freien Parameter der numerischen Integration zu optimieren.

4. PROGRAMME

4.1 SCF-Programm

Zur Durchführung von SCF-Rechnungen nach dem in Abschnitt 2. beschriebenen Verfahren wurde ein FORTRAN-IV-Programm geschrieben. Dieses Programm besteht aus zwei Teilen.

Der erste Teil berechnet die in Abschnitt 2.3 angegebenen Basisintegrale und die zur Approximation der numerischen Funktionen durch einen festen Basissatz notwendigen Ausdrücke $\left[f_i, f_j\right]$. Die Funktionen f_i sind die in Abschnitt 5.1 angegebenen symmetrisierten Linearkombinationen von Gaußfunktionen.

Der zweite Teil enthält das Programm von SEELIG zur numerischen Lösung der Einelektron-Schrödingergleichung, ein Programm zur Berechnung der Elektronen-Wechselwirkungspotentiale $W_i(\vec{x})$ aus den Basisintegralen und den Funktionen $F_i(\vec{x})$ und ein Programm, das die Funktionen $F_i(\vec{x})$ durch einen festen Basissatz annähert.

Die Verbindung beider Programmteile erfolgt über zwei Magnetbänder. Einen Ueberblick über den Aufbau des zweiten Teiles gibt das Flußdiagramm auf Seite 14.

4.2 Approximations-Programme

Zum Aufsuchen eines Satzes von Gaußfunktionen, mit dem sich alle Funktionen eines vorgegebenen Funktionensatzes bis auf einen vorgegebenen Fehler annähern lassen, wurden zwei FORTRAN-IV-Programme geschrieben.

Das nach der Gradienten-Strategie rechnende Programm wurde analog zur Beschreibung des Verfahrens in Abschnitt 3.2 entworfen. Den Aufbau des nach dem Mutationsverfahren arbeitenden Programmes gibt ein Flußdiagramm auf den Seiten 15 und 16 wieder.

Die Steuerung der Schrittweite wurde im letzteren Programm folgendermaßen durchgeführt: Da die Berechnung eines Funktions-

Fig. 1 : Flußdiagramm des zweiten Teils des SCF-Programmes

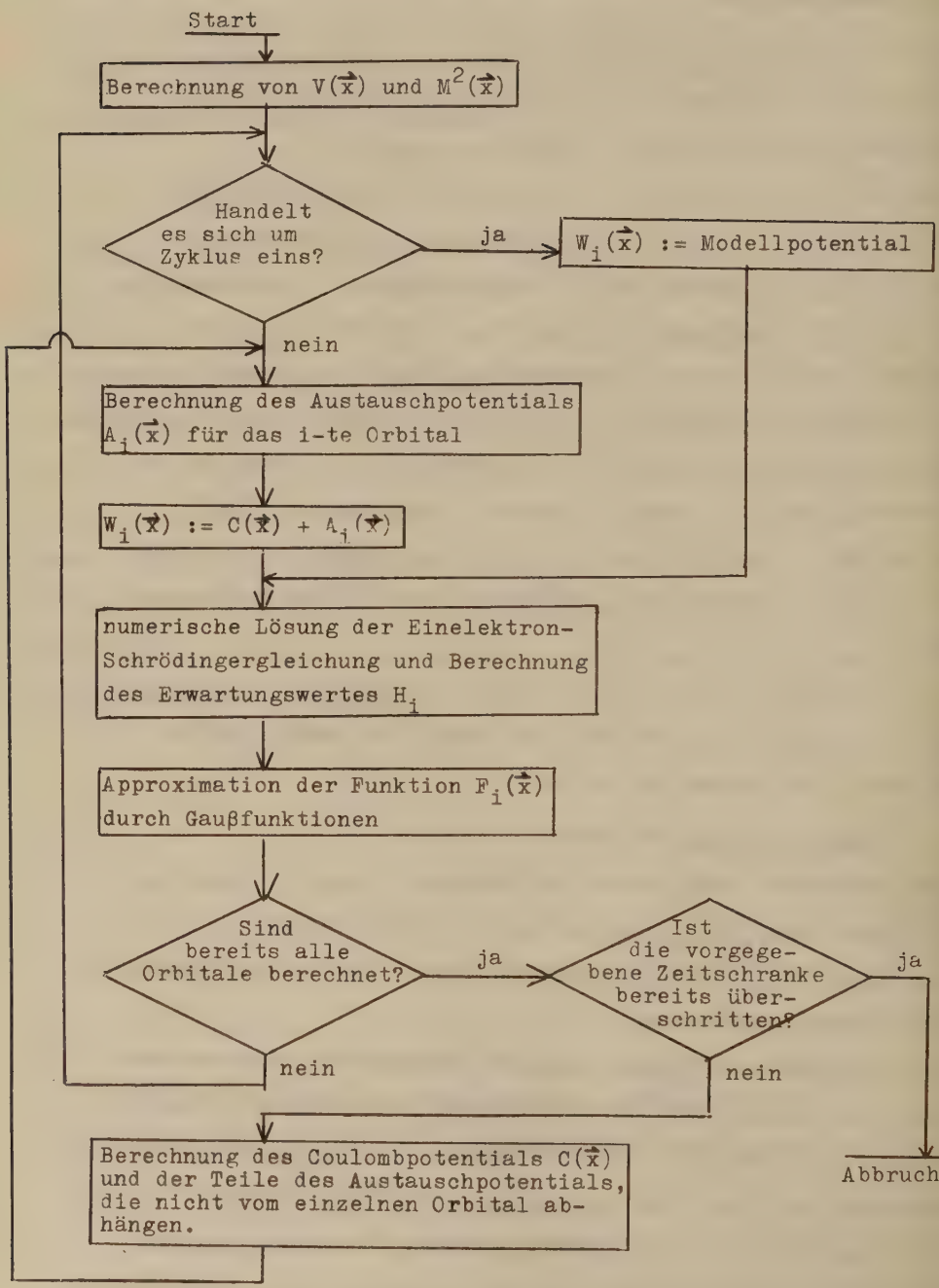
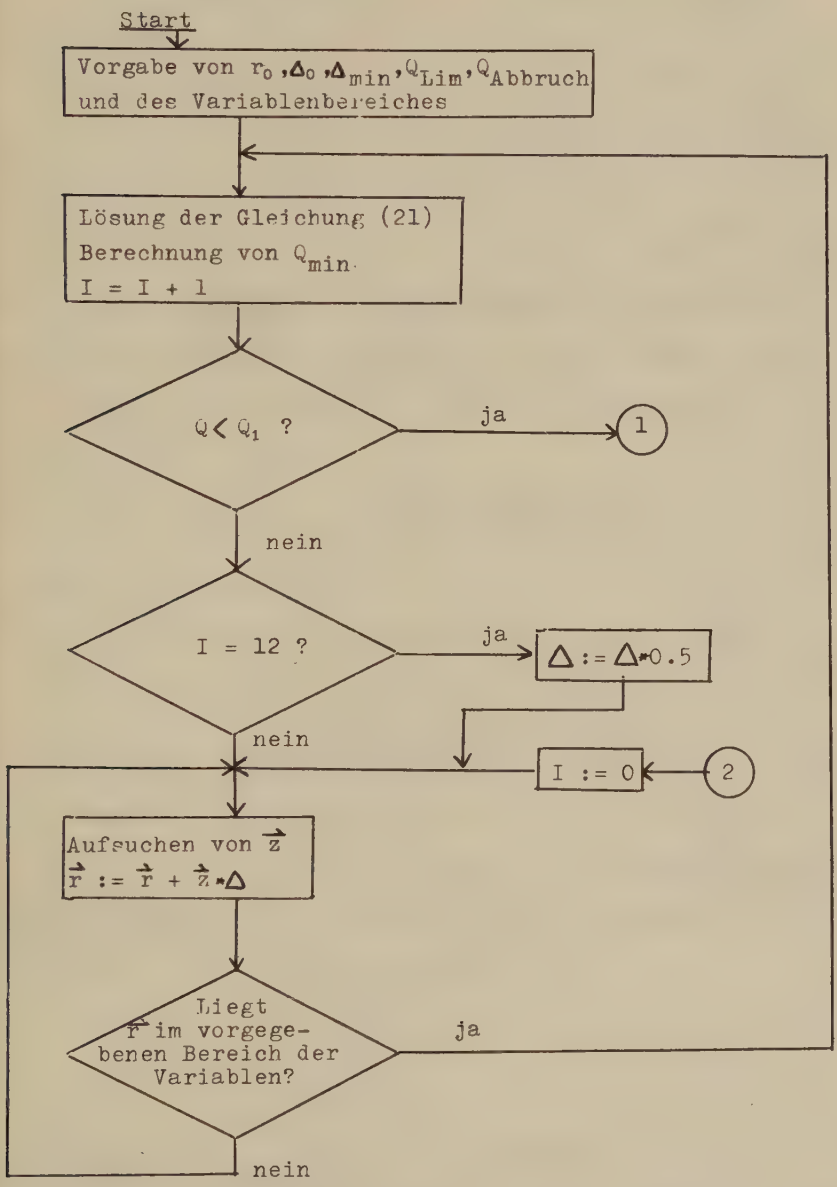


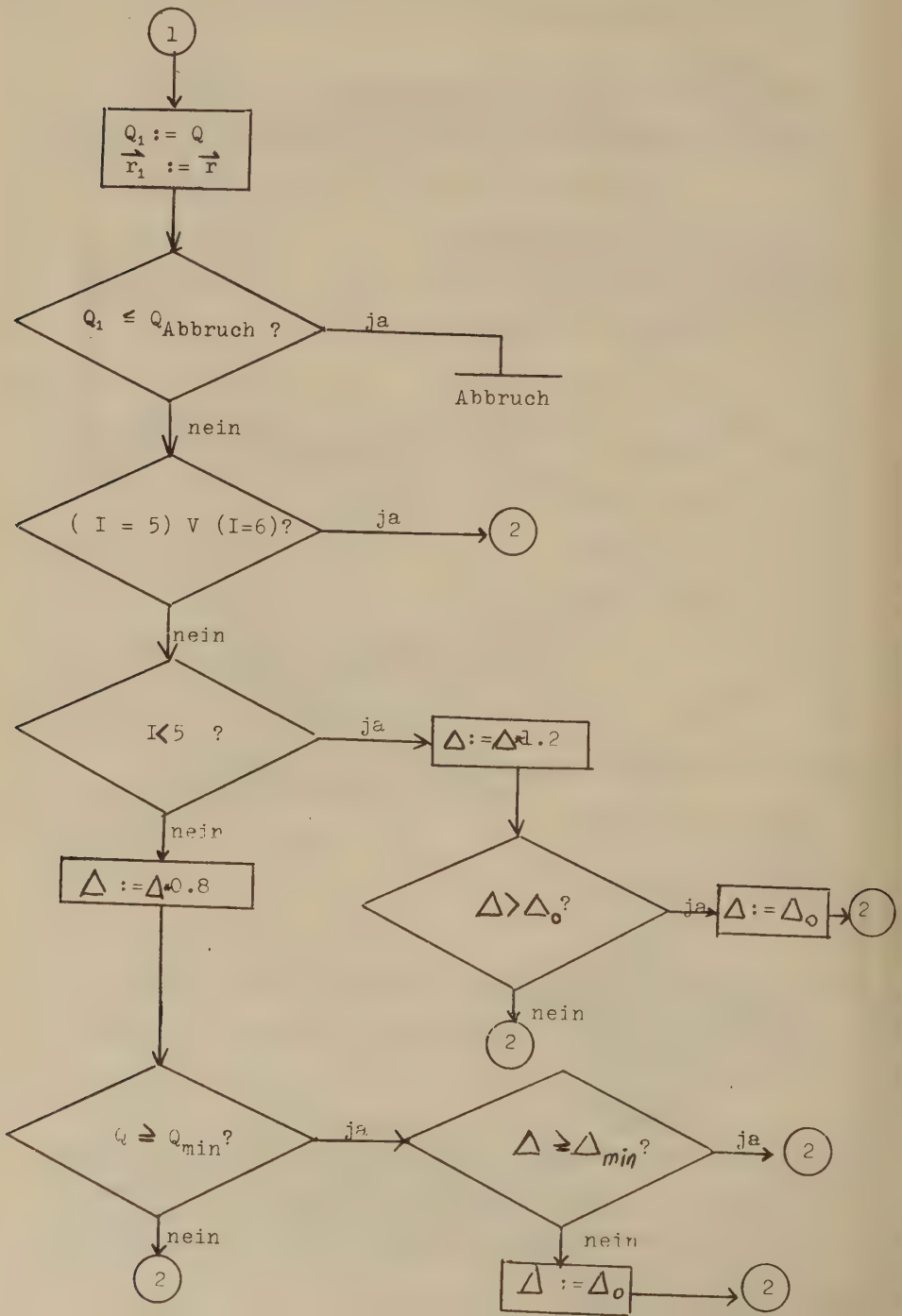
Fig. 2 : Flußdiagramm für die Approximation nach dem Mutationsverfahren



Die Abfrage $Q < Q_1$? erfolgt nicht nach der ersten Iteration.

(1) und (2) sind die Verbindungsstellen mit dem zweiten Teil des Flußdiagrammes auf Seite 16.

Fortsetzung von Fig. 2 :



wertes von Q_{min} (Summe der Q_{min} der einzelnen Funktionen) bei den berechneten Beispielen etwa 20 sec dauerte, konnten nur wenige Mutationen gemacht werden.(In den meisten Fällen wurden etwa 400 bis 600 Mutationen gerechnet.) Es war deshalb erforderlich, die Schrittweite (Varianz der Zufallszahlen) nach wenigen Mutationen anzupassen. Dabei bewährte sich folgendes Vorgehen: War von zwölf Mutationen keine erfolgreich, so wurde $\Delta := \Delta * 0.5$ gesetzt. Wurden mehr als sechs und weniger als zwölf Mutationen zu einem Erfolg benötigt, so wurde $\Delta := \Delta * 0.8$ gesetzt. War die fünfte oder die sechste Mutation erfolgreich, so blieb Δ unverändert. Führten schon weniger als fünf Mutationen zu einem Erfolg, so wurde $\Delta := \Delta * 1.2$ gesetzt.

Damit das Verfahren aus einem eventuellen Nebenminimum herausspringen konnte, wurde, solange das Fehlerquadrat einen Wert Q_{Lim} nicht unterschritten hatte, eine untere Grenze Δ_{min} für die Schrittweite eingehalten. Hatte die Schrittweite die untere Grenze erreicht, so wurde sie gleich Δ_0 (Startschrittweite und obere Grenze für Δ) gesetzt. Hatte das Fehlerquadrat den vorgegebenen Wert Q_{Lim} unterschritten, so wurde die Grenze für Δ aufgehoben.(Versuch, möglichst nahe an das Minimum heranzukommen).

Zur Approximation von $M^2(\vec{x})$ für ein Atom der Kernladungszahl Z_k=1 wurde das nach dem Mutationsverfahren rechnende Programm etwas umgebaut (Aenderungen im Integralteil).

5. BERECHNUNG DES GRUNDZUSTANDES VON BH_3

5.1 Geometrie des Moleküls und Symmetrie der Molekülorbitale

Ueber die Geometrie des Moleküls BH_3 liegen bisher keine experimentellen Werte vor. Nach Berechnungen der Autoren [15, 16,17,18,19] unter der Annahme der C_3-Symmetrie soll das Molekül eben sein. Die von den Autoren angegebenen B-H-Abstände schwanken zwischen 2,191 und 2,31 at.E.. Da im Rahmen dieser Arbeit eine Berechnung der Geometrie nicht möglich war, wurden alle Rechnungen für das ebene BH_3 (D_{3h}-Symmetrie) mit einem willkürlichen B-H-Abstand von 2,41 at.E. durchgeführt. Für diesen Abstand lagen ebenfalls Ergebnisse vor [20].

Nach den Ergebnissen obiger Autoren transformieren sich die beiden unteren besetzten Orbitale ϕ_1 und ϕ_2 wie die A_1'-Darstellung und die beiden oberen besetzen Orbitale ϕ_3 und ϕ_4 wie die E'-Darstellung der D_{3h}-Punkt-Gruppe. Das in dieser Arbeit verwendete Programm von SEELIG zur numerischen Lösung der Einelektron-Schrödingergleichung berücksichtigt als Symmetrie-Elemente Spiegelebenen, die mit der xy-, xz- und der yz-Ebene zusammenfallen. Für die Funktionen ϕ_1, ϕ_2 und ϕ_3 wurde dementsprechend Symmetrie bezüglich der Molekülebene (σ_h) und bezüglich der auf der Molekülebene senkrecht stehenden Ebene (σ_v), die eine B-H-Bindung enthält, gefordert. Für ϕ_4 wurde Symmetrie bezüglich σ_h und Antisymmetrie bezüglich σ_v verlangt.

Daher mußte das Punktraster ein Viertel des Moleküls ($0 \leq r \leq \infty$, $0 \leq \vartheta \leq \pi/2$, $0 \leq \varphi \leq \pi$) erfassen. Das Potential brauchte nur für ein Zwölftel des Moleküls ($0 \leq r \leq \infty$, $0 \leq \vartheta \leq \pi/2$, $0 \leq \varphi \leq \pi/3$) berechnet zu werden, da das Hartree-Fock-Potential totalsymmetrisch ist.

5.2 Ergebnisse der SCF-Rechnungen

Um eine schnelle Konvergenz der SCF-Rechnung zu erhalten, wurde eine Potentialmittelung eingeführt[1]. Die numerische Rechnung wurde in Kugelkoordinaten durchgeführt. Der Winkel φ läuft in der Molekülebene. Die Koordinate r wird auf ein endliches Intervall abgebildet [8]:

$$r(s) = \frac{l\,s}{\sqrt{1 - s^2}} \qquad 0 \leq s \leq 1$$

Der Verzerrungsparameter l wurde so festgelegt, daß für alle Orbitale in den jeweiligen Punktrastern eine angemessene Punktverteilung erzielt wurde. Die folgende Tabelle faßt die Ergebnisse der SCF-Rechnung zusammen.

Tabelle 1 :

Zahl der Rasterzellen pro Achse r	ϑ	φ	l in at.E.	berechnete SCF-Zyklen	Basissatz Nr.	Approximationsfehler der Funktionen in % für alle Zyklen außer 1 ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	E_{gesamt}[2] in at.E.
11	7	9	2,0	14	1	1,1	11,0	15,4	17,4	-25,6625
15	7	9	1,5	15	2	1,5	3,4	5,5	7,0	-26,4272
18	7	9	1,5	13	2	1,6	3,9	6,7	7,4	-26,4831

Der folgende Teil der Tabelle enthält die dazugehörigen ε_i und H_i in der gleichen Reihenfolge (Angabe in at.E.)

ε_1	ε_2	ε_3	ε_4	H_1	H_2	H_3	H_4
-7,2184	-0,7208	-0,5060	-0,5652	-13,1718	-3,6748	-3,3560	-3,3923
-7,5914	-0,6982	-0,4854	-0,5334	-13,5648	-3,6940	-3,3846	-3,4183
-7,6450	-0,6901	-0,4717	-0,5198	-13,6664	-3,6759	-3,3644	-3,3551

[1] Die Potentiale, mit denen der n-te Zyklus durchgeführt wurde, und die Potentiale, die mit den im n-ten Zyklus ermittelten Funktionen berechnet wurden, wurden im Verhältnis 1 : 2 gemittelt. Das so erhaltene Potential wurde zur Berechnung des Zyklus n+1 verwendet.

[2] $E_{gesamt} = E_{Elektronen} + E_{Kernabstoßung}$; Für einen B-H-Abstand von 2.41 at.E. ist die Kernabstoßungs-Energie 6,9427 at.E. .

Wie schnell die SCF-Rechnungen selbstkonsistent wurden, soll die folgende Tabelle zeigen. Es werden die in den einzelnen SCF-Zyklen erhaltenen Gesamtenergien in at.E. angegeben.

Tabelle 2 :

SCF-Zyklus	Raster		
	11/7/9	15/7/9	18/7/9
1	-26,8092	-27,7759	-27,8387
2	-25,6017	-26,4664	-26,4743
3	-25,7904	-26,5484	-26,6107
4	-25,6724	-26,4440	-26,4969
5	-25,6763	-26,4355	-26,4931
6	-25,6644	-26,4289	-26,4857
7	-25,6649	-26,4279	-26,4843
8	-25,6636	-26,4273	-26,4840
9	-25,6638	-26,4271	-26,4834
10	-25,6632	-26,4273	-26,4838
11	-25,6643	-26,4272	-26,4832
12	-25,6625	-26,4271	-26,4837
13	-25,6642	-26,4272	-26,4831
14	-25,6625	-26,4271	
15		-26,4272	

Die Rechenzeit betrug im Raster 11/7/9 6h, im Raster 15/7/9 8h und im Raster 18/7/9 9h [TR4] .

5.3 Ergebnisse der Approximationen

5.31 Approximation von $M^2(\vec{x})$

Die Approximation von $M^2(\vec{x})$ für den Spezialfall eines Atomes mit der Kernladung $Z_k = 1$ wird durch folgenden Satz von Gaußfunktionen mit einem Fehler von 3,9% erzielt.[1]

Tabelle 3 :

a	0,10051	0,82961	4,04022	40,09709	0,0
c	0,00839	0,12171	0,40101	0,28253	e^{-2}

(Alle Gaußfunktionen sitzen im Kern des Atoms.)

Es wurden 6700 Iterationen gerechnet. Die Rechenzeit betrug 1h [TR4].

Die folgende Tabelle gibt die Fehler der aus den Atomanteilen zusammengesetzten Funktion $e^{-2\varrho}$ für BH_3 in den verwendeten Punktrastern an.

Tabelle 4 :

Zahl der Rasterzellen pro Achse			l in at.E.	Fehler in %
r	ϑ	φ		
11	7	9	2,0	1,31
15	7	9	1,5	1,16
18	7	9	1,5	1,29

Die Diskrepanz zwischen dem oben angegebenen Fehler von 3,9% und den Werten in der Tabelle 4 sind auf die in Abschnitt 3.2 beschriebene unterschiedliche Berechnung der Fehler zurückzuführen.

---

[1] Durch Gaußfunktionen wurde die Funktion $\{e^{-2\varrho}$-Limes $e^{-2\varrho}\}$ angenähert. Der Limes ist für dieses Beispiel e^{-2} $^{r\to\infty}$.

5.32 Approximation der $F_i(\vec{x})$

Die Berechnung der Basisintegrale für das feinste Raster dauerte bei Verwendung von 17 Gaußfunktionen für $M^2(\vec{x})$ und 12 als Basis für die $F_i(\vec{x})$ etwa 35 min auf der TR4. Um diese Zeit nicht für jeden SCF-Zyklus aufwenden zu müssen, wurde versucht, alle Zyklen mit einem Satz von Gaußfunktionen zu rechnen. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen: Die im ersten Zyklus mit dem Modellpotential erhaltenen Funktionen wurden angenähert. Mit dem so erhaltenen Satz wurden der zweite und der dritte Zyklus gerechnet. Die Funktionen des dritten Zyklus wurden erneut angenähert. Wie sich bei der Rechnung herausstellte, konnten dann mit diesem Satz alle Zyklen gerechnet werden.

Zur Approximation der Funktionen $F_i(\vec{x})$ wurden 12 Gaußfunktionen verwendet. 3 Gaußfunktionen (b_1, b_2, b_3) wurden in den Bor-Kern und jeweils 3 in jede B-H-Bindung (h_1, h_2, h_3 in die erste, h_1', h_2', h_3' in die zweite und h_1'', h_2'', h_3'' in die dritte)[1] gesetzt. Der Aufpunkt der Funktionen in der Bindung war variierbar. Die Approximation erfolgte mit symmetrisierten Linearkombinationen der Gaußfunktionen. Die Funktionen, die sich wie die A_1'-Darstellung transformieren, wurden durch

$b_1, b_2, b_3, h_1+h_1'+h_1'', h_2+h_2'+h_2'', h_3+h_3'+h_3''$

und die Funktionen, die sich wie die E'-Darstellung transformieren, wurden durch

$$\left.\begin{matrix} -2h_1 + h_1' + h_1'' \\ h_1' - h_1'' \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} -2h_2 + h_2' + h_2'' \\ h_2' - h_2'' \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} -2h_3 + h_3' + h_3'' \\ h_3' - h_3'' \end{matrix}\right\}$$

angenähert.

---

[1] Funktion h_1' (h_1'') geht aus Funktion h_1 durch Drehung um 120° (240°) hervor.

Für das Raster 11/7/9 wurde Satz 1 und für die Raster 15/7/9 und 18/7/9 wurde Satz 2 erhalten.

Tabelle 5 :

	Satz 1		Satz 2	
Gaußfunktion	α	r in at.E.	α	r in at.E.
b_1	1,18258	0,0	0,66197	0,0
b_2	2,83759	0,0	2,96309	0,0
b_3	9,42443	0,0	9,86528	0,0
h_1	0,17313	2,41	0,15590	1,21717
h_2	1,35995	1,35995	0,78794	0,15536
h_3	0,72220	0,36131	0,40702	2,38970

Die Rechenzeiten betrugen pro Satz etwa 3h [TR4] .

6. DISSKUSSION DER SCF-ERGEBNISSE

6.1 Ergebnisse der ab-initio-Rechnungen anderer Autoren für den Grunzustand von BH_3

Tabelle 6 :

	Autoren	Methode	Basis	B-H-Abstand in at.E.	E_{gesamt} in at.E.	ε_1 in at.E.	ε_2 in at.E.	ε_3 in at.E.
1	KAUFMANN und BURNELLE 15	SCF	Extended GTF[1]	2,243[2]	-26,3734			
2	PEYERIMHOFF et al. 16	SCF	Extended GTF lobe	2,31[2]	-26,3652	-7,6173	-0,6943	-0,4833
3	PEYERIMHOFF et al. 16	SCF	Contracted GTF lobe	2,31	-26,3453	-7,7249	-0,7346	-0,5158
4	PALKE und LIPSCOMB 17	SCF	Min STF[3]	2,25[2]	-26,3377	-7,6795	-0,7129	-0,5104
5	PALKE und LIPSCOMB 18	SCF	Optimized Min STF	2,25	-26,3517	-7,6011	-0,6927	-0,4906
6	JOSHI 19	OC-SCF[4]	Extended STF	2,191[2]	-26,2358	-7,5851	-0,6984	-0,4802
7	PEYERIMHOFF20	SCF	Contracted GTF lobe	2,41	-26,3410	-7,7138	-0,7134	-0,4987
8	JOSHI 19	OC-SCF	Extended STF	2,38	-26,1986	-7,5580	-0,6465	-0,4342
9	JOSHI 19	OC-SCF	Extended STF	2,43	-26,1782	-7,5487	-0,6316	-0,4206

1 GTF bedeutet Gauss-type functions
2 nach dem in der gleichen Spalte angegebenen Verfahren berechneter Gleichgewichtsabstand
3 STF bedeutet Slater-type functions
4 OC-SCF bedeutet one-center-expansion self-consistent-field calculation

6.2 Vergleich der Ergebnisse

Bei der Diskussion der Ergebnisse ist zu beachten, daß die nach dieser Methode berechnete Gesamtenergie sowohl größer als auch kleiner als die Hartree-Fock-Gesamtenergie sein kann, weil das numerische Verfahren zur Lösung der Einelektron-Schrödingergleichung nicht mit dem exakten Hamilton-Operator rechnet (numerische Näherung für ∇, näherungsweise Berechnung der Elektronen-Wechselwirkungspotentiale).

Daß die berechneten Orbitalenergien der entarteten Orbitale φ_3 und φ_4 voneinander abweichen, ist darauf zurückzuführen, daß die Austauschpotentiale mit zwei verschiedenen Funktionensätzen berechnet wurden nämlich den numerischen Funktionen und den Approximationen, die sich zwar beide wie die entsprechenden irreduziblen Darstellungen der D_{3h}-Punkt-Gruppe transformieren, jedoch unterschiedliche Funktionswerte aufweisen.

Die in den Rastern 15/7/9 und 18/7/9 berechneten Energien liegen relativ dicht zusammen, wenn man zum Vergleich etwa die Abweichungen beim Uebergang von Spalte 2 zu Spalte 3 in der Tabelle 6 betrachtet. Die relativ große Abweichung der in dem Raster 11/7/9 ermittelten Gesamtenergie von den in den beiden feineren Rastern ermittelten Werten ist, wie aus dem Wert für ε_1 ersichtlich, auf eine sehr ungenaue Berechnung von φ_1 zurückzuführen. Diese Ungenauigkeit ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß auf den Bereich der Koordinaten r, in dem φ_1 von $\varphi_{1\,max}$ auf $\varphi_{1\,max}/10$ abfällt, nur vier Punkte entfallen. Bei der Bewertung der Ergebnisse ist weiterhin zu beachten, daß die in dieser Arbeit verwendeten Punktraster grob sind im Vergleich zu den bisher bei Rechnungen nach dieser numerischen Methode verwendeten Rastern (z.B. in [8]).

Wenn man die Gesamtenergie aus Spalte 7 der Tabelle 6 – sie liegt sicher näher an der Hartree-Fock-Energie als die in Spalte 8 und 9 angegebenen – als Vergleichswert heranzieht, so erhält man für das Raster 15/7/9 eine Abweichung von -0,33% und für das Raster 18/7/9 eine Abweichung von -0,54% von diesem Wert.

Eine weitere Verfeinerung des Rasters konnte nicht vorgenommen werden, da der Kernspeicher des zur Verfügung stehenden Telefunken-Rechners TR4 mit etwa 18.000 Maschinenwörtern[1] bei der Verwendung des feinsten Rasters schon voll belegt war. Auf die Berechnung größerer Moleküle mußte aus dem gleichen Grunde verzichtet werden. Mit einem Rechner vom Typ IBM 360-75 mit 60.000 Kernspeicherplätzen[1] dürfte allerdings die Berechnung von Molekülen wie Aethylen und Diboran möglich sein.

---

[1] Die Angabe bezieht sich auf die für ein FORTRAN-Programm zur Verfügung stehenden Speicherplätze.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde ein numerisch-analytisches Verfahren zur approximativen Lösung der Hartree-Fock-Gleichung für den Grundzustand von closed-shell-Molekülen beliebiger Symmetrie getestet. In diesem Verfahren wird die Einelektron-Schrödingergleichung nach SEELIG [5-8] numerisch gelöst. Die numerischen Molekülorbitale werden durch Gaußfunktionen angenähert. Die Annäherung erfolgt so, daß alle Parameter der Gaußfunktionen unter Einhaltung der Symmetrie des Moleküls optimiert werden. Mit den Approximationen werden die Elektronen-Wechselwirkungspotentiale analytisch berechnet.

Zur Durchführung der Rechnungen wurden FORTRAN-IV-Programme entwickelt. Das Testbeispiel BH_3 wurde in verschiedenen Punktrastern gerechnet. In den beiden feinsten Rastern wurde eine relativ gute Uebereinstimmung mit den Literaturwerten erzielt.

8. ANHANG

8.1 Modellpotential

Von STRAND und BONHAM [4] sind Näherungen für das Hartree-Fock-Potential neutraler Atome berechnet worden. Angegeben wird die Effektivladung $Z_{eff}(r)$

$$Z_{eff}(r) = Z \sum_{i=1}^{2} {}^{a}\gamma_i \exp(-{}^{a}\lambda_i r) + r \sum_{j=1}^{m} {}^{b}\gamma_j \exp(-{}^{b}\lambda_j r)$$

$m = 2$ für $2 \leq Z \leq 18$ und $m = 3$ für $19 \leq Z \leq 36$

Daraus leiten sich die Näherungen für das Coulombpotential der Elektronen $C(r)$ und das Austauschpotential $A(r)$ nach SLATER [14] ab.

$$V(r) = -\frac{Z}{r} - \frac{Z_{eff}(r) - Z}{r}$$

$$V(r) = V_{Kern}(r) + C(r)$$

$$C(r) = (Z - Z_{eff}(r))/r$$

Die Poissonsche Gleichung stellt den Zusammenhang zwischen $C(r)$ und der Elektronendichte $\rho(r)$ her.

$$\Delta C(r) = -4\pi\rho(r)$$

$$\rho(r) = \frac{Z}{4\pi r}\left[\sum_{i=1}^{2} {}^{a}\gamma_i {}^{a}\lambda_i^2 \exp(-{}^{a}\lambda_i r) + \sum_{j=1}^{m} {}^{b}\gamma_j ({}^{b}\lambda_j r - 2)\exp(-{}^{b}\lambda_j r)\right]$$

Das Austauschpotential nach SLATER ist:

$$A(r) = 3\left[\frac{3\rho(r)}{8\pi}\right]^{1/3}$$

Entwicklungskoeffizienten nach STRAND und BONHAM für Z=1 und Z=5 :

Z	${}^{a}\lambda_1$	${}^{a}\gamma_2$	${}^{a}\lambda_2$	${}^{b}\gamma_1$	${}^{b}\lambda_1$	${}^{b}\gamma_2$	${}^{b}\lambda_2$
1	2,0	----	----	1,0	2,0	---	---
5	1,4333	-0,3002	11,848	-2,3256	3,796	-1,6440	6,667

Aus der Forderung $Z_{eff}(0) = Z$ folgt : ${}^{a}\gamma_1 = 1 - {}^{a}\gamma_2$

8.2 Berechnung der Approximation von $M^2(r)$ für Atome beliebiger Kernladung

Es wird gezeigt, daß man die Annäherung von M^2 für ein Atom beliebiger Kernladung aus der Annäherung von M^2 für ein Atom mit der Kernladung Z = 1 erhalten kann.

Die Integrale des Gleichungssystems (21) werden einer Koordinatenverzerrung unterworfen:

$$I_1 = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} e^{-\frac{2}{(1 + 1/r^3)^{1/3}}} e^{-\alpha r^2} r^2 \, dr$$

Es sei $r = r'Z$

$$I_1 = 4\pi \int_{r'=0}^{\infty} e^{-\frac{2}{(1 + 1/(Z\,r')^3)^{1/3}}} e^{-\alpha Z^2 r'^2} Z^3 r'^2 dr'$$

Setzt man $\alpha' = Z^2\alpha$ und führt eine Umbenennung von r' durch $r' \rightarrow r$, so erhält man das entsprechende Integral für beliebige Z.

$$I_1/Z^3 = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} e^{-\frac{2}{(1 + 1/(Z\,r)^3)^{1/3}}} e^{-\alpha' r^2} r^2 dr$$

Das Integral I_2 vom Typ G_i, G_j ändert sich analog :

$$I_2/Z^3 = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} e^{-\alpha_i' r^2} e^{-\alpha_j' r^2} r^2 dr$$

Geht man also von der Approximation der Funktion M^2 für Z = 1 mit dem α-Satz $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n)$ zur Approximation der Funktion M^2 für Z = 2,3,4... über, so ändern sich, wenn man als neuen α-Satz $\vec{\alpha}' = Z^2 \vec{\alpha}$ wählt, alle Integrale um den Faktor $1/Z^3$. Die Lösung $\vec{c}$ des Gleichungssystems (21) bleibt also die gleiche wie für Z = 1.

Hat man also die Approximation für Z = 1 durchgeführt, so erhält man die Approximation für beliebige Z, indem man die Koeffizienten c_i übernimmt und den α-Satz mit Z^2 multipliziert. Da sich das Normierungsintegral von M^2 ebenfalls um den Faktor $1/Z^3$ ändert, bleibt auch der Approximationsfehler gleich.

9. LITERATURVERZEICHNIS

[1] A.JUCYS, J.Phys.USSR 11,49(1947)

[2] C.C.J.ROOTHAAN, Rev.Mod.Phys. 23,69(1951)

[3] E.HINSCH, Dissertation,Marburg 1969

[4] T.G.STRAND und R.A.BONHAM, J.Chem.Phys. 40,1686(1964)

[5] F,F.SEELIG, Z.Naturforsch. 20a,416(1965)

[6] F.F.SEELIG, Z.Naturforsch. 21a,1356(1966)

[7] F.F.SEELIG, Z.Naturforsch. 21a,1368(1966)

[8] F.F.SEELIG, Z.Naturforsch. 23a,1301(1968)

[9] F.F.SEELIG, International J.Quantum Chemistry 1,809(1967)

[10] S.A.BOYS, Proc.Roy.Soc.(London) A200,542(1950)

[11] H.PREUSS, Quantentheoretische Chemie III, B.I. Hochschultaschenbuch,S.150,Mannheim 1967

[12] S.F.BOYS und I.SHAVITT, Proc.Roy.Soc.(London) A254,487(1960)

[13] I.REICHENBERG, Institut für Meß- und Regelungstechnik der TU Berlin, 1 Berlin 15, Kurfürstendamm 195/6, persönliche Mitteilung

[14] J.C.SLATER, Quantum Theory of Atomic Structure II,S.14, McGraw-Hill,New York 1960

[15] J.J.KAUFMANN und L.A.BURNELLE, RIAS Techn.Rept. 65-11(1966)

[16] S.D.PEYERIMHOFF,R.J.BUENKER und L.C.ALLEN, J.Chem.Phys. 45,734(1966)

[17] W.E.PALKE und W.N.LIPSCOMB, J.Am.Chem.Soc. 88,2384(1966)

[18] W.E.PALKE und W.N.LIPSCOMB, J.Chem.Phys. 45,3948(1966)

[19] B.D.JOSHI, J.Chem.Phys. 46,875(1966)

[20] S.D.PEYERIMHOFF, Institut für Theoretische Physik der Universität Gießen, persönliche Mitteilung

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr.F.F.Seelig,
danke ich herzlich für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

LEBENSLAUF

Horst Frühbeis, geb.am 13.12.1942 in Eschwege

Eltern: Heinrich Frühbeis und Frau Caroline, geb.Kirchner

1949-1953	Volksschule in Eschwege
1953-1962	Realgymnasium in Eschwege
27.2.1962	Abitur

1962-1964	Chemiestudium an der Universität Marburg
Juli 1964	Diplom-Chemiker-Vorprüfung in Marburg
1964-1965	Chemiestudium an der Universität Heidelberg
1965-1966	Chemiestudium an der Universität Marburg
21.7.1966	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung in Marburg

Diplom- und Doktorarbeit fertigte ich im Institut für Physikalische Chemie der Universität Marburg unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.F.F.Seelig an.

Meine akademischen Lehrer waren
in Marburg die Professoren und Dozenten
Balli,Dimroth,Grawert,Hengge,Kamke,Kirmse,Kuhn,Mahr,Musso,
Nöth,Pfeil,Schmid,Schmidt,Seelig,Walcher und Wolter,
sowie in Heidelberg die Professoren und Dozenten
Fischer,Köbrich,Mayer,Plieninger,Schildknecht,Staab und Wittig.